

**HETEROGENEOUS POLYMERIZATIONS IN CARBON DIOXIDE****Publication number:** JP11513733T**Publication date:** 1999-11-24**Inventor:****Applicant:****Classification:**






**- international:** *C08F2/00; C08F2/04; C08F2/06; C08F4/04; C08F4/32;  
C08F6/04; C08F290/04; C08F290/06; C08F290/14;  
C08F2/00; C08F2/04; C08F4/00; C08F6/00;  
C08F290/00; (IPC1-7): C08F2/00; C08F4/04; C08F4/32;  
C08F6/04; C08F290/04; C08F290/06*

**- European:** *C08F2/04; C08F2/06; C08F290/04C; C08F290/06F;  
C08F290/14F*

**Application number:** JP19960515881T 19961010

**Priority number(s):** WO1996US16275 19961010; US19950544264  
19951017

**Also published as:**

	WO9714720 (A)
	WO9714720 (A)
	EP0856011 (A3)
	EP0856011 (A2)
	EP0856011 (A0)

**Report a data error he**

Abstract not available for JP11513733T

Abstract of corresponding document: **WO9714720**

A method for the polymerization of a monomer is disclosed. The method includes (a) providing a reaction mixture comprising a monomer, a stabilizer precursor, and a polymerization initiator in a polymerization medium comprising carbon dioxide; and then (b) polymerizing the monomer and the stabilizer precursor the polymerization medium to form a heterogeneous reaction mixture comprising a polymer in the polymerization medium. The stabilizer precursor is covalently bound to the polymer to provide an intrinsic surfactant in the polymer, which stabilizes the polymer in the heterogeneous reaction mixture.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-513733

(43) 公表日 平成11年(1999)11月24日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	Z
4/04		4/04	
4/32		4/32	
6/04		6/04	
290/04		290/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-515881	(71) 出願人	ザ・ユニヴァーシティ・オブ・ノース・キャロライナ・アト・チャペル・ヒル アメリカ合衆国、27599 ノース・キャロライナ、チャペル・ヒル、パイナム・ホール 300、キャンパス・ボックス 4100
(86) (22) 出願日	平成8年(1996)10月10日	(72) 発明者	デシモーネ、ジョゼフ・エム アメリカ合衆国、27516 ノース・キャロライナ、チャペル・ヒル、パスウェイ・ドライブ 2002
(85) 翻訳文提出日	平成10年(1998)4月17日	(74) 代理人	弁理士 奥山 尚男 (外3名)
(86) 国際出願番号	PCT/US 96/16275		
(87) 国際公開番号	WO 97/14720		
(87) 国際公開日	平成9年(1997)4月24日		
(31) 優先権主張番号	08/544, 264		
(32) 優先日	1995年10月17日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, MX, SG		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素中での不均一重合

(57) 【要約】

単量体の重合方法が開示される。この方法は、(a) 二酸化炭素を含む重合媒体中に単量体、安定化剤前駆体、及び重合開始剤を含む反応混合物を提供し、次いで (b) 重合媒体中で単量体及び安定化剤前駆体を重合させて、重合媒体中に重合体を含む不均一反応混合物を形成することを包含する。この安定化剤前駆体は、重合体に共有結合して、その重合体中に内在性界面活性剤を提供し、該界面活性剤が、不均一反応混合物中でその重合体を安定化する。

## 【特許請求の範囲】

1. 単量体の重合を実施する方法であって、

(a) 二酸化炭素を含む重合媒体中に、単量体、安定化剤前駆体、及び重合開始剤を含む反応混合物を提供し、次いで

(b) 該重合媒体中で該単量体及び該安定化剤前駆体を重合させて、該重合媒体中に重合体を含む不均一反応混合物を形成することを含み、かつ

該安定化剤前駆体が、該重合体に共有結合して、該重合体中に内在性界面活性剤を提供し、該界面活性剤が、該不均一反応混合物中で該重合体を安定化する方法。

2. 前記単量体が、ビニル単量体、ジエン単量体、スチレン単量体、アクリル単量体、オレフィン単量体、フルオロオレフィン単量体、及び無水マレイン酸単量体からなる群より選択される、請求項1に記載の方法。

3. 前記開始剤がフリーラジカル開始剤である、請求項1に記載の方法。

4. 前記開始剤が、アセチルシクロヘキサンスルホニル過酸化物、ジアセチルペルオキシジカルボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカルボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカルボネート、tert-ブチルペルネオデカノエート、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、tert-ブチルペルピバレート、ジオクタノイル過酸化物、ジラウロイル過酸化物、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、tert-ブチルアゾ-2-シアノブタン、ジベンゾイル過酸化物、tert-ブチルペル-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルペルマレエート、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカルボネート、tert-ブチルペルアセテート、2, 2'-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、ジクミル過酸化物、ジtert-アミル過酸化物、ジ-tert-ブチル過酸化

物、p-メタンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、ビス(ペルフルオロ-2

ープロポキシプロピオニル) 過酸化物、ペルフルオロプロピオニル過酸化物、ペルフルオロアゾイソプロパン、及びヘキサフルオロプロピレン三量体ラジカルからなる群より選択される、請求項1に記載の方法。

5. 前記開始剤が2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)である、請求項1に記載の方法。

6. 前記開始剤が2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)である、請求項1に記載の方法。

7. 前記重合媒体が液体二酸化炭素を含む、請求項1に記載の方法。

8. 前記重合媒体が超臨界二酸化炭素を含む、請求項1に記載の方法。

9. 前記安定化剤前駆体が、前記重合工程の間に前記単量体と共重合して、前記重合体中に内在性界面活性剤を提供する、請求項1に記載の方法。

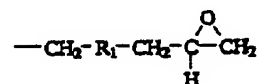
10. 前記安定化剤前駆体が、前記重合工程の間に前記単量体、重合体、又は開始剤と反応することが可能な反応基を少なくとも1つ有する重合体を含む、請求項1に記載の方法。

11. 前記安定化剤前駆体が、前記重合工程の間に前記単量体、前記重合体、又は前記開始剤と反応することが可能な反応基を少なくとも1つ有する巨大単量体を含む、請求項1に記載の方法。

12. 前記安定化剤前駆体が、二酸化炭素可溶性セグメント、及び前記重合工程の間に前記単量体、前記重合体、又は前記開始剤と反応することが可能な反応基を含む、請求項1に記載の方法。

13. 前記二酸化炭素可溶性セグメントが、フッ素含有セグメント及びシロキサン含有セグメントからなる群より選択され、かつ前記反応基が、 $C_2 \sim C_{12}$ のアルケン；アルキリデン；不飽和アルキルによって1回以上置換されているフェニ

ル；アルコキシアクリロイル；アルキルチオール；アルキルハロ；アルキルカルボキシ；ハロ；アミノ；H；ヒドロキシ；アルキルアミノ；及び



(ここで、 $R_1$ は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレンである)

からなる群より選択される式を有する基からなる群より選択される、請求項12に記載の方法。

14. 前記安定化剤前駆体が、ポリ(ジメチルシロキサン)モノメタクリレート、ジメチルビニルシリルポリ(ジメチルシロキサン)、メルカプトポリ(ジメチルシロキサン)、末端ビニルベンジルポリ(ジメチルシロキサン)、末端ビニルポリ(ジメチルシロキサン)、及び末端メタクリロイルポリ(1, 1-ジヒドロペルフルオロオクチルメタクリレート)からなる群より選択される、請求項1に記載の方法。

15. 未反応の安定化剤前駆体を除去する工程をさらに包む、請求項1に記載の方法。

16. 重合体を単離する工程をさらに含む、請求項1に記載の方法。

17. 前記重合体を単離する工程が、重合体媒体を大気中に排出することからなる、請求項16に記載の方法。

18. 請求項1に記載の方法によって製造された重合体。

19. 内部で安定化された重合体を有する液体二酸化炭素を含む混合物であって、該重合体が、単量体及び安定化剤前駆体の重合生成物を含み、該安定化剤前駆体が、該重合体中に内在性界面活性剤を提供し、該界面活性剤が、該混合物中で該重合体を安定化する混合物。

20. 二酸化炭素連続相及び重合体分離相を含むコロイドである、請求項19に記載の混合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 二酸化炭素中での不均一重合

発明の分野

本発明は、一般には、二酸化炭素連続相中で行われる不均一重合に関し、より詳細には、重合の間に安定化剤が、形成される重合体と反応する、二酸化炭素中で行われる不均一重合に関する。

発明の背景

乳化重合は、フリーラジカル機構を用いて様々な単量体を重合する産業によってしばしば用いられる不均一法である。これは、乳化重合又はラテックスの形態の単量体の重合を包含する。通常エマルジョンによって形成される重合体には、アクリル樹脂、スチレン樹脂、塩化ポリビニル（PVC）、スチレンーブタジエンゴム、エチレンープロピレンターポリマー（EDPM）、ポリスチレン、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体（ABS）、ネオプレンゴム、エチレンー酢酸ビニル、スチレンー無水マレイン酸、テトラフルオロエチレン、及びフッ化ビニルが含まれる。

伝統的に、不均一重合法は、水性もしくは有機連続相を用いて行われている。しかしながら、近年、伝統的な重合法の最後に典型的に排出される重合廃棄溶液の潜在的な効果に関して環境的な関心が生じている。特に、残留有機単量体、界面活性剤及び他の物質を重合媒体排出物から除去するのが困難なことが、この業界をより環境的に適合する代替法の研究に駆り立てている。例えば、DeSimoneらの米国特許第5,312,882号及び5,382,623号（これらの開示は参照することによりそれらの全体がここに組込まれる。）には、二酸化炭素を含む連続相中で不均一重合反応を行うことにより水不溶性重合体を調製する方法が提示されている。

任意の重合媒体中で行われる不均一重合が、その重合媒体中での単量体及び／又は成長する重合体粒子を安定化して不均一系における粒子の凝集を防止する界面活性剤を添加することにより改善されることは、公知である。DeSimoneらの米国特許第5,312,882号及び5,382,623号は、二酸化炭素中での

不均一重合の安定化に有用である一連の界面活性剤を開示する。これらの界面活性剤は、両親媒性であり、二酸化炭素連続相に可溶性のセグメントと二酸化炭素連続相に不溶性のセグメントとを有する。この不均一重合系において重合される単量体の各々に対して、その重合系における界面活性剤の効率を最適化するため、新たな界面活性剤が設計されている。例えば、「Science」 1994年 265巻 356頁 (DeSimoneら著) には、二酸化炭素中でのメチルメタクリレート分散重合における界面活性剤としてのポリ(1, 1-ジヒドロペルフルオロオクチルアクリレート) [ポリ(FOA)] の使用が開示されている。

当該技術分野には、環境的に適合する重合系に対する必要性が残っている。加えて、当該技術分野には、そのような重合系を安定化することが可能な化合物に対する必要性が残っている。

#### 発明の要約

第1の側面として、本発明は単量体の重合を実施する方法を提供する。この方法は、(a) 二酸化炭素を含む重合媒体中に単量体、安定化剤前駆体、及び重合開始剤を含む反応混合物を提供し、次いで(b) 該重合媒体中で単量体及び安定化剤前駆体を重合させて、該重合媒体中に重合体を含む不均一反応混合物を形成することを包含する。安定化剤前駆体は、重合体に共有結合して、その重合体に内在性界面活性剤を生じさせ、その界面活性剤は、不均一反応混合物中でその重合体を安定化する。この安定化剤前駆体は、重合工程の間に、単量体、重合体、又は開始剤に共有結合し、かつそれらと反応することが可能である。

第2の側面として、本発明は上に概説される方法によって生成する重合体を提供する。

本発明のこれらの側面及び他の側面を、以下の詳細な説明において説明する。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、単量体と、重合体中で重合してその重合体中に内在性界面活性剤を生じさせることのできる安定化剤前駆体との不均一重合を実施する方法を得ることを目的とする。この内在性界面活性剤は、次に、重合工程の間、不均一反応混合物中で形成される重合体を安定化する。

この方法の工程は、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を含む重合媒体中に単量体、安定化剤前駆体、及び重合開始剤を含む反応混合物を提供し、次いで反応混合物中で単量体と安定化剤前駆体とを重合させて重合体を形成することを包含する。

ここで、「重合体」という用語は、用いられる単量体の数に応じてホモポリマー、オリゴマー、及び共重合体を指す。ここで用いられる「不均一反応混合物」という用語は、少なくとも2つの相を有する反応混合物を指す。一方の相は、流体を含む「連続相」と呼ばれ、他方は、形成された重合体又は共重合体を含む「分散相」と呼ばれる。

本発明の方法によると、重合反応は最初は均一であり、ここでは単量体及び安定化剤前駆体は重合媒体中に溶解しており、次いで重合が進むにつれて不均一になり、重合体が形成される。この新たに形成される重合体は、この反応の分散相を形成する。この重合体は、重合工程の間に安定化剤前駆体と単量体との重合によって形成される内在性界面活性剤の存在により、分散相において安定化される。形成される内在性界面活性剤は、これらの相の間の表面張力を低下させる。

「不均一反応混合物」又は「不均一重合」という用語は、重合が均一系から始まる分散重合と、重合が不均一系から始まり、かつ重合開始剤が連続相に優先的に可溶化されている乳化重合の両者を包含することが意図されている。ここで、

化合物が他方の相よりも一方の相においてより可溶性が高い場合に、その一方の相が他方の相に対して「優先的に可溶化されている」という。

本発明は、好ましくは、分散重合により行われる。分散重合は、1つの相、均一系として始まり、ここでは単量体及び開始剤は重合媒体中に可溶であるが、得られる重合体は可溶ではない。分散重合は、ロンドン Willey社の「Barrett, K.E. J. Dispersion Polymerization in Organic Media」(1975年)、及びAcademic Press社の「Napper, D.H. Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions」(1983年)に一般的に記述されており、これらの開示は参照することによりそれら全体がここに組込まれる。結果として、重合は均一に始まり、得られる重合体相は、始原粒子(primary particles)に分離する。これらの始原粒子は、その系に存在する、粒子の凝結及び凝集を防止する安定化剤によって安定化される

。分散重合によって生じた重合体コロイドは、水性環境におけるコロイド性安定化に一般的な静電機構と比較して、通常、「立体的」機構によって安定化される。コロイド性分散液の立体的安定化は、通常、分散相の表面に吸収される両親媒性巨大分子によって付与される。これらの両親媒性巨大分子は、物理的もしくは化学的吸着のいずれかによって粒子に付着する係留セグメント、及び、連続相に可溶である安定化部分を含む。この安定化部分は、連続相に突出して凝結を防止し、それによりコロイドに安定性を付与する。分散重合は、一般には、水性もしくは有機媒体中のいずれかで行われ、コロイド的な寸法（すなわち、0.1ないし10  $\mu\text{m}$ ）の粒子をもたらす。

本発明において有用な単量体には、当業者に公知の様々な単量体のいずれもが含まれる。例えば、適切な単量体には、塩化ビニル及び酢酸ビニルのようなビニル単量体；エチレン；アクリロニトリル；イソプレン、クロロプレン及びブタジエンのようなジエン；スチレン及び $\alpha$ -ブチルスチレンのようなスチレン樹脂；アルキルメチルアクリレート及び無水マレイン酸のようなアクリル単量体；フル

オロオレフィン、例えば、ペルフルオロオレフィン、特にテトラフルオロエチレン、1ないし6個の炭素原子を含むペルフルオロアルキル基を有するペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）及び $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 及び $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ のような官能基を含むもの、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ（2,2-ジメチルジオキソール）、並びに部分的にフッ素化されたオレフィン、特に、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、及び1ないし6個の炭素原子を含むペルフルオロアルキル基を有するペルフルオロアルキルエチレンが含まれる。加えて、架橋及び分岐鎖を付与する単量体、例えば、ジビニルベンゼン、ジ-及びトリアクリレート、並びにアクリル酸を含めることも可能である。

特に適切な単量体は、スチレン単量体、アクリル単量体、塩化ビニル単量体、オレフィン性単量体、フルオロオレフィン単量体、及び無水マレイン酸単量体からなる群より選択することができる。

単量体は、典型的には、その均一反応混合物の全重量を基にして1ないし70重量パーセントの量で存在する。オリゴマー又は共重合体を得るため、前述の単量体の2種以上を組み合わせて用いることができる。選択された単量体が共重合可能である限り、単量体のいかなる組み合わせをも用いることができる。

安定化剤前駆体(stabilizer precursor)は、重合工程の間に単量体と反応して、形成される重合体内に内在性界面活性剤(intrinsic surfactant)を生じることが可能な化合物である。重合工程の間にひとたび形成されると、この内在性界面活性剤は、分散重合体相と連続二酸化炭素重合媒体相との間の界面エネルギーを低下させることが可能である。形成された内在性界面活性剤の存在により、ミクロン及びサブミクロンサイズの粒子が形成される。重合されない安定化剤前駆体は、界面活性剤として作用することができない。しかしながら、単量体と安定化剤前駆体とを重合させることにより、内在性界面活性剤が形成される。重合の後には、

安定化剤前駆体は、界面活性剤、もしくは反応性安定化剤と呼ぶことができる。

この安定化剤前駆体には、単量体、重合体、開始剤のいずれとも反応して内在性界面活性剤を生じることが可能な様々な化合物のあらゆるものが含まれる。適切な安定化剤前駆体には、巨大単量体、巨大鎖転移剤、及び巨大開始剤が含まれる。好ましくは、安定化剤前駆体は、単量体と共重合可能な巨大単量体である。

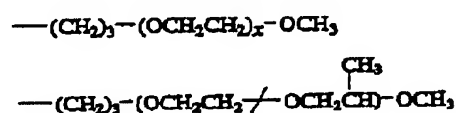
典型的には、安定化剤前駆体は、二酸化炭素に可溶性のセグメントと、単量体と反応することが可能な反応性セグメントとを含む。安定化剤前駆体の二酸化炭素可溶性セグメントには、二酸化炭素に可溶の様々なセグメントのあらゆるものが含まれる。適切な二酸化炭素可溶性セグメントの例には、フッ素含有もしくはシロキサン含有セグメントが含まれる。適切なフッ素含有セグメントには、非晶質もしくは低溶融フルオロ重合体が含まれる。

ここで、「フルオロ重合体」は、当該技術分野における通常の意味を有する。一般的には、「Fluoropolymers」(1972年 L.Wall著; Wiley-Interscience Division of John Wiley & Sons 社)を参照されたい。また、「Fluorine-Containing Polymers, 7 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 256」第2版(

1985年 H.Markら編) も参照されたい。例示的なフルオロ重合体は、フルオロアクリレート単量体、例えば、2-(N-エチルペルフルオロオクタンスルホンアミド) エチルアクリレート (“Et-FOSEA”)、2-(N-エチルペルフルオロオクタンスルホンアミド) エチルメタクリレート (“EtFOSEMA”)、2-(N-メチルペルフルオロオクタンスルホンアミド) エチルアクリレート (“MeFOSEA”)、2-(N-メチルペルフルオロオクタンスルホンアミド) エチルメタクリレート (“MeFOSEMA”)、1, 1-ジヒドロペルフルオロオクチルアクリレート (“FOA”)、及び1, 1-ジヒドロペルフルオロオクチルメタクリレート (“FOMA”)；フルオロオレフィン単量体、例えば、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、クロロトリフ

ルオロエチレン；フルオロスチレン単量体、例えば、 $\alpha$ -フルオロスチレン、 $\beta$ -フルオロスチレン、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジフルオロスチレン、 $\beta$ ,  $\beta$ -ジフルオロスチレン、 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -トリフルオロスチレン、 $\alpha$ -トリフルオロメチルスチレン、2, 4, 6-トリス-(トリフルオロメチル) スチレン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロスチレン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ- $\alpha$ -メチルスチレン、及び2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ- $\beta$ -メチルスチレン；フルオロアルキレンオキシド単量体、例えば、ペルフルオロプロピレンオキシド及びペルフルオロシクロヘキセンオキシド；フッ素化ビニルアルキルエーテル単量体；並びにフッ素化されているか、もしくはされていない適切なコモノマーとのそれらの共重合体から形成されるものである。

適切なシロキサン含有化合物の例には、 $C_1-C_6$ 直鎖もしくは分岐鎖アルキル、ペルフルオロアルキル、アリール又はアルキルアリール基及び式



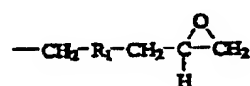
(ここで、 $x$  は1~50の数字である。)

のアルコキシ基を有するシロキサンが含まれる。

安定化剤前駆体は、二酸化炭素可溶性セグメントに加えて、少なくとも1つの反応性セグメントを含む。しかしながら、安定化剤前駆体は、あらゆる適切な数の反応性セグメントを含んでいてもよい。安定化剤前駆体の反応性セグメントは、単量体と重合して内在性界面活性剤を形成することが可能な、当業者に公知の様々な適切なセグメントのいずれかを含む。典型的には、少なくとも1つの反応性セグメントが、二酸化炭素可溶性セグメントに共有結合する。

適切な反応性セグメントの例には、米国特許第4,981,727号 (Brinduseら) に記述されるものが含まれ、その開示は参照することによりその全体がこ

こに組込まれる。典型的には、反応性セグメントは、ビニル基又は、当業者がフリーラジカル、カチオン性、開環複分解、又は逐次成長重合機構のいずれかにより単量体と重合可能であるものとして認識する他の基を含む。好ましい反応性セグメントには、例えば、 $C_2-C_{12}$ アルケン；アルキリデン；不飽和アルキルによって1回以上置換されているフェニル；アルコシアクリロイル；アルキルチオール；アルキルハロ；アルキルカルボキシ；ハロ；アミノ；H；ヒドロキシ；アルキルアミノ；又は式



(ここで、 $R_1$ は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレンである。)

を有する基が含まれる。

好ましい安定化剤前駆体の具体的な例には、ビニル官能性ポリ(ジメチルシロキサン)、アリル官能性ポリ(ジメチルシロキサン)、1-ヘキセニル官能性ポリ(ジメチルシロキサン)、ビニルフェニル官能性ポリジメチルシロキサン、末端ビニルベンジルポリ(ジメチルシロキサン)、末端ビニルポリ(ジメチルシロキサン)、メタクリルオキシプロピル官能性ポリ(ジメチルシロキサン)、アクリルオキシプロピル官能性ポリ(ジメチルシロキサン)、メルカプト官能性ポリ(ジメチルシロキサン)、ジビニル官能性ポリ(ジメチルシロキサン)、末端ビ

ニルジフェニルシロキサン—ジメチルシロキサン共重合体、ビニルメチルシロキサン—ジメチルシロキサン共重合体、末端メタクロロイルポリ（1，1—ジヒドロペルフルオロオクチルメタクリレート）（“FOMA”）、末端メタクリロイルポリ〔2—（N—エチルペルフルオロオクタンスルホンアミドエチルメタクリレート）〕、末端メタクリロイルポリ〔2—（N—メチルペルフルオロオクタンスルホンアミド）エチルメタクリレート〕、末端メタクリロイルポリ（1，1′，2，2′—テトラヒドロペルフルオロアルキルメタクリレート）、メルカプト官能性ポリ〔2—（N—エチルペルフルオロオクタンスルホンアミド）エチルメタクリレート〕、メルカプト官能性ポリ〔2—（N—メチルペルフルオロオクタンスルホンアミド）エチルメタクリレート〕、メルカプト官能性ポリ（1，1′，2，2′—テトラヒドロペルフルオロアルキルメタクリレート）及びメルカプト官能性ポリ（1，1′—ジヒドロペルフルオロオクチルメタクリレート）が含まれるが、これらに限定されるものではない。特に好ましい安定化剤前駆体には、ポリ（ジメチルシロキサン）モノメタクリレート、ジメチルビニルシリルポリ（ジメチルシロキサン）、メルカプトポリ（ジメチルシロキサン）、末端ビニルベンジルポリ（ジメチルシロキサン）、末端ビニルポリ（ジメチルシロキサン）及び末端メタクリロイルポリ（1，1—ジヒドロペルフルオロオクチルメタクリレート）が含まれるが、これらに限定されるものではない。

好ましくは、安定化剤前駆体は、反応混合物中に、その均一反応混合物の総重量を基にして0.05ないし10重量パーセントの範囲の濃度で存在する。

この反応混合物は、好ましくは、重合を開始及び／又は促進することが可能なフリーラジカル開始剤を含んでいてもよい。この開始剤は、均一混合物の0.001ないし20重量パーセントの範囲の濃度で溶液中に含まれる。

当業者は、重合媒体に可溶性の多くの開始剤に親しんでいる。有機フリーラジカル開始剤が好ましく、これには、アセチルシクロヘキサンスルホニル過酸化物；ジアセチルペルオキシジカルボネート；ジシクロヘキシルペルオキシジカルボネート；ジ—2—エチルヘキシルペルオキシジカルボネート；tert—ブチルペルネオデカノエート；2，2′—アゾビス（4—メトキシ—2，4—ジメチル

バレロニトリル) ; *tert*-ブチルペルピバレート ; ジオクタノイル過酸化物 ; ジラウロイル過酸化物 ; 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) ;

*tert*-ブチルアゾ-2-シアノブタン ; ジベンゾイル過酸化物 ; *tert*-ブチルペル-2-エチルヘキサノエート ; *tert*-ブチルペルマレエート ; 2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) ; ビス (*tert*-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン ; *tert*-ブチルペルオキシイソプロピルカルボネート ; *tert*-ブチルペルアセテート ; 2, 2'-ビス (*tert*-ブチルペルオキシ) ブタン ; ジクミル過酸化物 ; ジ*tert*-アミル過酸化物 ; ジ-*tert*-ブチル過酸化物 ; *p*-メタンヒドロペルオキシド ; ピナンヒドロペルオキシド ; クメンヒドロペルオキシド ; 及び *tert*-ブチルヒドロペルオキシドが含まれるが、これらに限定されるものではない。他の適切な開始剤には、ハロゲン化フリーラジカル開始剤、例えば、トリクロロアセチル過酸化物、ビス (ペルフルオロ-2-プロポキシプロピオニル) 過酸化物、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}]_2$ 、ペルフルオロプロピオニル過酸化物、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO})_2$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_2$ 、 $n=0\sim 8$ である  $\{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COO}\}_2$ 、 $[\text{ClCF}_2(\text{CF}_2)_n\text{COO}]_2$  及び  $[\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_n\text{COO}]_2$  のようなクロロカーボンベース及びフルオロカーボンベースのアシル過酸化物 ; ペルフルオロアゾイソプロパン、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CFN}=\]_2$  のようなペルフルオロアルキルアゾ化合物 ;  $R_4$  が 1~8 個の炭素有する直鎖もしくは分岐鎖ペルフルオロカーボン基である  $R_4\text{N}=\text{NR}_4$  ; ヘキサフルオロプロピレン三量体ラジカル、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}]_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)\text{C}\cdot$  ラジカル及びペルフルオロアルカンのような安定(stable)なペルフルオロアルカンもしくはヒンダードペルフルオロアルカンが含まれる。

ジメチルアニリン-ベンゾイル過酸化物、ジエチルアニリン-ベンゾイル過酸化物及びジフェニルアミン-ベンゾイル過酸化物のような酸化還元系も、重合を開始するために用いることができる。

好ましい開始剤は、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (“AIBN

”）及び2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）である。

本発明の重合媒体は、二酸化炭素を含む。この二酸化炭素は、液体、蒸気、又は超臨界相の形態で用いることができる。液体二酸化炭素を用いる場合、反応の温度は、31℃未満であるべきである。好ましくは、二酸化炭素は、液体又は「超臨界」相の形態にある。ここで、「超臨界」は、流体媒体が圧力によって液体化不可能であるのに十分な高さの温度にあることを意味する。二酸化炭素の熱力学的特性は、「J.Org.Chem」49巻 5097-5101頁（1984年 Hyatt）に報告されており、そこでは、二酸化炭素の臨界温度が約31℃であることが述べられている。反応温度は、重合の開始及び拡大に十分な熱エネルギーを付与するように選択するべきである。好ましくは、反応温度は-50℃ないし200℃であり、より好ましくは-20℃ないし100℃である。

超臨界二酸化炭素を用いて重合を行う利点は、流体の圧力を変化させることにより容易に操作される超臨界相における溶媒強度の傾向に由来する。本発明のためには、圧力は好ましくは15ないし45,000psiであり、より好ましくは200ないし10,000psiである。この現象の結果として、超臨界二酸化炭素を用いることにより、溶媒の温度もしくは組成（すなわち、共存溶媒を含む）を変化させることなく、粒子のサイズ、分布及び最終生成物の他の側面に大きな影響を与えるように重合を実施することが可能となる。

本発明の重合工程は、当業者に公知の装置及び条件を用いる重合法によって行うことが可能である。類似の装置及び条件も、反応性安定化剤が重合体と反応して結合するようになる工程の間に利用することができる。例えば、これらの工程は、あらゆる適切な高圧容器において反応体（すなわち、開始剤、単量体（1種もしくは複数）、及び反応性安定化剤）を完全に混合して、バッチ的もしくは連続的に行うことができる。特に、連続もしくは半バッチ反応器の使用が、重合体

の組成及び組成分布の制御に有用であり、異なる反応性を有する2種類の単量体の共重合に有用であり得ることが見出されている。

典型的には、重合は、反応容器に単量体、安定化剤前駆体、開始剤及び二酸化

炭素を充填し、反応容器を密閉し、反応混合物を適切な温度及び圧力にすることにより行うことができる。上記態様において、反応混合物の一部のみを反応容器に導入し、重合の速度に対応する速度でさらなる反応混合物を添加しながら、重合温度に加熱して重合圧力にすることができることに注意すべきである。その代わりに、開始剤、及び、単量体及び安定化剤前駆体の各々のいくつかを最初に反応容器に導入し、さらなる単量体及び／又は安定化剤前駆体を重合が進行する速度で添加しながら、温度及び圧力にすることも可能である。

典型的には、この混合物を約2ないし24時間重合させ、好ましくは反応の進行に従って攪拌する。この間に、安定化剤前駆体は、単量体、重合体、又は開始剤のいずれかと反応して、内在性界面活性剤を形成する。一態様において、安定化剤前駆体は、単量体と共重合して、その重合体中に内在性界面活性剤を形成する。重合の終了時に、重合媒体の排出のような方法又は分画により、重合体を集めることができる。加えて、単量体と共重合していない安定化剤前駆体の一部を分画によって、温度及び圧力の低下によって、二酸化炭素及び重合体混合物から回収することが可能であり、したがって、再使用することが可能である。

分離の後、通常的手段により重合体を集めることができる。加えて、本発明の重合体を二酸化炭素重合媒体中に保持し、又は二酸化炭素媒体中に再分散させて、表面上に吹付けることができる。二酸化炭素が蒸発した後、この重合体は、その表面上にコーティングを形成する。

また、本発明によって形成される重合体は、弁、瓶、フィルム、線維、樹脂及び複合材料のマトリックスのような成型物品の形成に用いることもできる。

以下の例は本発明を説明するために提供されるものであり、本発明を限定する

ためのものと解釈されるべきではない。これらの例において、「M」は、モル濃度を意味し、「NMR」は、核磁気共鳴を意味し、「GPC」は、ゲル浸透クロマトグラフィーを意味し、「mg」は、ミリグラムを意味し、「g」は、グラムを意味し、「mol」は、モルを意味し、「g/モル」は、モル当たりのグラムを意味し、「mL」は、ミリリットルを意味し、「℃」は、摂氏を意味し、「psi」は、平方インチ当りのポンドを意味し、「Mn」は、数平均分子量を意味

し、「MWD」は、分子量分布を意味し、「ppm」は、100万分率を意味し、「 $\mu\text{m}$ 」は、マイクロメートルを意味し、「AIBN」は、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を意味し、「 $\text{CoBF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 」は、コバロキシムニフッ化ホウ素 $\cdot \text{H}_2\text{O}$ を意味し、「PDMS」は、ポリ(ジメチルシロキサン)を意味し、「ポリ(FOMA)」は、ポリ(1, 1'-ジヒドロペルフルオロオクチルメタクリレート)を意味する。

以下の例において用いられた単量体は、酸化アルミニウムで脱抑制化(deinhibited)された。PDMS巨大単量体(すなわち、メタクリレート末端基を有するPDMS)のテトラヒドロフラン溶液を同様の方法で脱抑制化し、テトラヒドロフランを真空中で除去した。PDMS巨大単量体が残留テトラヒドロフランを含んでいないことを確認するために、 $^1\text{H}$  NMR分光法を用いた。AIBNは、メタノールから2回再結晶した。2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)は、使用前に、冷クロロホルム/PETエーテルから1回再結晶した。コバロキシムニフッ化ホウ素 $\cdot \text{H}_2\text{O}$ は、米国特許第4, 694, 054号(Janowicz)に記述される方法に従って調製し、使用前にメタノールから2回再結晶した。

### 実施例 1

PDMS巨大単量体を用いる不均一重合

2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(0.0071g)、メタクリレート末端及び $11.3 \times 10^3 \text{ g/モル}$ の数平均分子量を有するPDMS巨大単量体0.1518g、及び、攪拌バーを、10mL高圧ビューセル(view cell)に加える。このセルをアルゴンで15分間パージした後、2.1gの脱酸素メチルメタクリレートを添加する。このセルを二酸化炭素で約1600psiの圧力に加圧する。セルの内容物を攪拌する。このセルを65℃に加熱し、二酸化炭素をさらに添加して65℃の温度で4930psiのセル圧を達成する。反応を4時間進行させた後、セルを水浴に浸漬し、二酸化炭素をセルから素早く排出させる。セルを室温に冷却し、その結果生じる重合体は、87%の収率で得られ、 $3.01 \times 10^5 \text{ g/モル}$ の数平均分子量及び2.4の分子量分布を有する粗い白

色粉末である。走査電子顕微鏡を用いて、この重合体生成物は、直径約  $2.5 \mu\text{m}$  の重合体粒子を含んでなることが示される。 $^1\text{H}$  NMR分光法により、7.3重量パーセントのPDMSの重合体含有率が示される。

#### 実施例 2

##### 重合体の洗浄

実施例 1 において調製した重合体 ( $0.050 \text{ g}$ ) を  $20 \text{ mL}$  のヘキサン中において室温で23時間攪拌する。この洗浄した生成物を濾過により回収し、真空中で乾燥させる。生成物の形態は、洗浄によって実質的に変化しないが、数平均分子量は  $3.86 \times 10^5 \text{ g/mol}$  に増加し、分子量分布は2.1に減少する。 $^1\text{H}$  NMRにより、0.24重量パーセントのPDMSの重合体含有率が示される。

#### 実施例 3

##### 重合体の抽出

実施例 1 に従って調製した重合体 ( $0.0735 \text{ g}$ ) を、二酸化炭素を用いて、室温及び  $5000 \text{ psi}$  の圧力、 $1 \sim 2 \text{ mL/分}$  の流速で、約4時間抽出する。生成物の形態は、抽出によって実質的に影響を受けない。生成物から抽出した物

質は、 $^1\text{H}$  NMR分光法によりPDMS巨大単量体として同定される。 $^1\text{H}$  NMR分光法により、0.26重量パーセントのPDMSの重合体含有率が示される。

#### 実施例 4

##### PDMS巨大単量体を用いる不均一重合

末端メタクリレートを有する  $0.399 \text{ g}$  のPDMS巨大単量体を用いることを除いて、実施例 1 と同様に重合を行う。この重合により、88%の収率で、 $2.22 \times 10^5 \text{ g/mol}$  の数平均分子量及び3.8の分子量分布を有する粗い白色粉末の形態の重合体が生じる。この生成物は、直径が約  $1.0 \text{ mm}$  の重合体粒子を含んでなり、それらは、これらの粒子に共有結合していない過剰のPDMS巨大単量体で覆われている。 $^1\text{H}$  NMR分光法により、17重量パーセントの

PDMSの重合体含有率が示される。

過剰のPDMS巨大単量体を除去するため、これらの重合体粒子を抽出する。洗浄により、もはや過剰のPDMS巨大単量体で覆われていない直径約 $1.0\mu\text{m}$ の重合体粒子が生じる。 $^1\text{H}$  NMR分光法により、0.68重量パーセントのPDMSの重合体含有率が示される。抽出後の重合体の数平均分子量は、 $3.63 \times 10^5 \text{ g/mol}$ であり、分子量分布は2.3である。

#### 実施例 5

PDMS巨大単量体を用いる不均一重合

末端メタクリレートを有する0.001gのPDMS巨大単量体を用いることを除いて、実施例1と同様に重合を行う。重合体が56%の収率で、 $1.81 \times 10^5 \text{ g/mol}$ の数平均分子量を有する硬い白色固体として得られる。

#### 実施例 6

比較例

反応混合物からPDMS巨大単量体を省略することを除いて、実施例1と同様に重合を行う。生じる重合体は、24%の収率で、 $6.5 \times 10^4 \text{ g/mol}$ の数平均分子量を有する透明な粘着性重合体の形態で得られる。

#### 実施例 7

PDMS巨大単量体を用いる不均一重合

0.0401gのAIBN、0.0506gのPDMS巨大単量体及び2.0gのスチレンを用い、かつ反応を24時間行うことを除いて、実施例1と同様に重合を行う。少量の柔らかい粘着性物質を含む白色粉末状重合体生成物が、71%の収率で得られる。得られる重合体の数平均分子量は、 $1.8 \times 10^4 \text{ g/mol}$ であり、分子量分布は3.1である。

#### 実施例 8

PDMS巨大単量体を用いる不均一重合

0.0200gのAIBN、0.152gのPDMS巨大単量体、1.1gのブチルアクリレート及び1.1gのメチルメタクリレートを用いることを除いて、実施例1と同様に重合を行う。得られる共重合体は、二酸化炭素中に安定なラ

テックスを形成し、このラテックスは、攪拌が中断されたときでも沈降しない。反応の最後に、この二酸化炭素をアルミニウムのシート上に素早く排出すると、そこにポリマーが、薄く不透明な非粘着性フィルムを形成する。得られる重合体の数平均分子量は、 $2.0 \times 10^4$  g/モルであり、分子量分布は1.7であった。

#### 実施例 9

PDMS巨大単量体を用いる不均一重合

0.054 gのPDMS巨大単量体及び0.065 gの2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)を用い、かつ反応を30℃及び1000 psiで21時間行うことを除いて、実施例1と同様に重合を行う。生じる重合体は、92%の収率で、約6  $\mu$ mの平均径、 $1.2 \times 10^3$  g/モルの数平均分子量及び2.3の分子量分布を有する細かい白色粉末の形態で得られる。

#### 実施例 10

PDMS巨大単量体を用いる不均一重合

0.154 gのPDMS巨大単量体及び0.065 gの2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)を用い、かつ反応を30℃及び1000 psiで21時間行うことを除いて、実施例1と同様に重合を行う。生じる重合体は、89%の収率で、約3  $\mu$ mの平均径、 $1.5 \times 10^3$  g/モルの数平均分子量及び2.3の分子量分布を有する細かい白色粉末の形態で得られる。

#### 実施例 11

PDMS巨大単量体を用いる不均一重合

$34.3 \times 10^3$  g/モルの数平均分子量を有する0.200 gの末端モノビニルPDMS巨大単量体、0.040 gのAIBN、及び2.0 gの酢酸ビニルを用いることを除いて、実施例1と同様に重合を行う。粘着性の白色物質が53%の収率で得られる。この生成物は、約10  $\mu$ mの平均径、 $2.8 \times 10^3$  g/モルの数平均分子量、及び3.0の分子量分布を有する球状粒子を含んでなる。

### 実施例 1 2

PDMS 巨大単量体を用いる不均一重合

34.  $3 \times 10^3$  g/モルの数平均分子量を有する 0.100 g の末端モノビニル PDMS 巨大単量体、0.040 g の AIBN、及び 2.0 g の酢酸ビニルを用い、かつ反応を 18 時間行うことを除いて、実施例 1 と同様に重合を行う。粗い白色粉末が 92.1% の収率で得られる。この生成物は、約  $1 \mu\text{m}$  の平均径、 $13.7 \times 10^3$  g/モルの数平均分子量、及び 5.2 の分子量分布を有する球状粒子を含んでなる。

### 実施例 1 3

PDMS 巨大単量体を用いる不均一重合

37.  $0 \times 10^3$  g/モルの数平均分子量を有する 0.100 g の末端モノビニル

PDMS 巨大単量体、0.040 g の AIBN、1.8 g の酢酸ビニル及び 0.20 g のエチレンを用い、かつ反応を 18 時間行うことを除いて、実施例 1 と同様に重合を行う。81.2% の収率で生成物である白色固体が得られ、これは、 $9.6 \times 10^3$  g/モルの数平均分子量及び 3.3 の分子量分布を有する。 $^1\text{H}$  NMR 分光法により、この生成物は 26.2 モルパーセントのエチレンと 73.8 モルパーセントの酢酸ビニルとの繰り返し単位を含んでなる共重合体であることが示される。

### 実施例 1 4

末端メタクリロイルポリ (1, 1'-ジヒドロペルフルオロオクチルメタクリレート) の調製

1, 1'-ジヒドロペルフルオロオクチルメタクリレートを  $4.1 \times 10^{-5}$  M の  $\text{C}_6\text{BF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の存在下において、FOMA を基準にして 2 重量% の AIBN を開始剤として用いて重合させることにより、フルオロアルキルメタクリレート巨大単量体をアセトン中で調製する。試薬を空気中で混合し、凍結-ポンプ-解凍のサイクルに 3 回処した後、 $65^\circ\text{C}$  で 8 時間加熱する。割り当てられた時間の後、混合物を攪拌しながら大過剰のメタノールに徐々に注ぎ、アセトン、単量

体、触媒、及び残留した開始剤を除去する。このメタノールをデカントし、生じる生成物を $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリフルオロトルエンに再溶解し、メタノール中に沈殿させて、真空中で室温下一晩乾燥させる。 $^1\text{H}$  NMRにより、4,900 g/モルの数平均分子量を有する末端メタクリロイルポリ(FOMA)が示される。

#### 実施例 15

末端メタクリロイルポリ(1, 1'-ジヒドロペルフルオロオクチルメタクリレート)の調製

2.  $8 \times 10^{-5} \text{M}$ の $\text{C}_6\text{F}_5\text{OBF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いることを除いて、実施例12と同様に重合を行う。生じる重合体の $^1\text{H}$  NMR分析により、6,400 g/モルの

数平均分子量を有する末端メタクリロイルポリ(FOMA)が示される。

#### 実施例 16

末端メタクリロイルポリ(1, 1'-ジヒドロペルフルオロオクチルメタクリレート)の調製

1.  $4 \times 10^{-5} \text{M}$ の $\text{C}_6\text{F}_5\text{OBF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いることを除いて、実施例12と同様に重合を行う。生じる重合体の $^1\text{H}$  NMR分析により、11,000 g/モルの数平均分子量を有する末端メタクリロイルポリ(FOMA)が示される。

#### 実施例 17

末端メタクリロイルポリ(1, 1'-ジヒドロペルフルオロオクチルメタクリレート)の調製

0.55  $\times 10^{-5} \text{M}$ の $\text{C}_6\text{F}_5\text{OBF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いることを除いて、実施例12と同様に重合を行う。生じる重合体の $^1\text{H}$  NMR分析により、14,000 g/モルの数平均分子量を有する末端メタクリロイルポリ(FOMA)が示される。

#### 実施例 18

ポリ(FOMA)で終止するメタクリロイルを用いる不均一重合

20 mgのAIBN及び、3.6 ppmの $\text{C}_6\text{F}_5\text{OBF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いて実施例12に従って調製した末端メタクリロイルポリ(FOMA) 1.3 gを25 mLの

高圧反応器に充填する。メチルメタクリレート (2.7 mL) をシリンジによりセルに注入する。このセルをアルゴンでパージして密封する。二酸化炭素を添加して、セル容積のほぼ1/2に充填する。セルを65℃に加熱し、二酸化炭素をさらに添加して、4000 psiのセル圧を達成する。4時間後、二酸化炭素を排出して、3.0グラムの白色粉末を集める。SEMでの分析により、ポリ (メチルメタクリレート) の約1  $\mu$ mの粒子が示される。GPC分析により、 $1.8 \times 10^5$  g/モルの数平均分子量が示される。

#### 実施例 19

ポリ (FOMA) で終止するメタクリロイルを用いる不均一重合

2.0 gのメチルメタクリレート、3.0 gの末端メタクリロイルポリ (FOMA) 及び50 mgのAIBNを25 mLの高圧反応器に充填する。このセルをアルゴンでパージして密封する。二酸化炭素を添加して、セル容積のほぼ1/2に充填し、セルを60℃で3日間加熱する。この反応の最後に、濁った相分離した混合物が得られる。二酸化炭素を排出して、66%の収率に相当する3.3 gの重合体を集める。<sup>1</sup>H NMR分析により、生じる重合体生成物中に末端メタクリロイルポリ (FOMA) が含まれることが確認される。

前記の説明は、本発明を説明するためのものであり、本発明を限定するものと解釈されるべきものではない。本発明は以下の請求の範囲によって定義され、請求の範囲の等価物も、本発明に含まれる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor      Application No PCT/US 96/16275		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6    C08F2/06    C08F290/06    C08F290/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6    C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 212 503 A (KANSAI PAINT) 26 July 1989 see claim 1	1-20
X	US 5 312 882 A (DESIMONE ET AL.) 17 May 1994 cited in the application see column 5, line 55 - line 60	1-13, 15-20
X	EP 0 314 158 A (NIPPON PAINT) 3 May 1989 see page 5 - page 7	18
X	US 5 232 997 A (ITO ET AL.) 3 August 1993 see claim 1	18
A	WD 92 09639 A (BAUSCH & LOMB) 11 June 1992	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 March 1997		Date of mailing of the international search report - 7. 04. 97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 650 epo rd, Fac. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Andriollo, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No.

PCT/US 96/16275

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2212503 A	26-07-89	JP 1131276 A	24-05-89
		JP 1131203 A	24-05-89
		CA 1331660 A	23-08-94
		DE 3838748 A	24-05-89
		US 4972027 A	20-11-90
-----			
US 5312882 A	17-05-94	AU 7370794 A	28-02-95
		CA 2168423 A	09-02-95
		EP 0711311 A	15-05-96
		WO 9504085 A	09-02-95
		US 5382623 A	17-01-95
		US 5451633 A	19-09-95
		US 5506317 A	09-04-96
		US 5589105 A	31-12-96
-----			
EP 314158 A	03-05-89	JP 1118505 A	11-05-89
		JP 2564330 B	18-12-96
		CA 1312407 A	05-01-93
		DE 3867426 A	13-02-92
		US 5059505 A	22-10-91
-----			
US 5232997 A	03-08-93	NONE	
-----			
WO 9209639 A	11-06-92	AT 141620 T	15-09-96
		CA 2095046 A	28-05-92
		CN 1061978 A	17-06-92
		DE 69121581 D	26-09-96
		DE 69121581 T	20-03-97
		EP 0559784 A	15-09-93
		ES 2093245 T	16-12-96
		JP 6503114 T	07-04-94
		US 5177165 A	05-01-93
-----			

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06
(72)発明者	ロマック, ティモシー	
	アメリカ合衆国、27713 ノース・キャロ	
	ライナ、ダーラム、フォレスト・リッジ・	
	ドライブ 5810	
(72)発明者	カネラス, ドリアン・エイ	
	アメリカ合衆国、27514 ノース・キャロ	
	ライナ、チャペル・ヒル、サマーウォー	
	ク・サークル 440	
(72)発明者	シェファー, キャサリン・エイ	
	アメリカ合衆国、16510 ペンシルヴェニ	
	ア、エリー、リッジ・パークウェイ 3604	